

Cited Reference 3

(JP-A S49-042518/1974)

What is claimed is:

A process for producing titanium tetrachloride by supplying a raw titanium material and a reducing substance to a fluidized chlorinating furnace and introducing a chlorine-containing gas to chlorinate the raw titanium material at a temperature of 900 to 1100°C while being fluidized, characterized in that the chlorine-containing gas is introduced so that the superficial linear velocity of the gas in the furnace (based on the reaction temperature) becomes 5 to 20 cm/sec., and that the amount of the chlorine-containing gas is increased so that the superficial linear velocity of the gas can intermittently achieve a value 1.2 to 3 times larger than said superficial linear velocity (5 to 20 cm/sec.).

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001185131

WPI Acc No: 1974-58991V/197433

Titanium tetrachloride fluid bed prodn - the loss of material reduced by lowering the linear velocity of reactive gases

Patent Assignee: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD (ISHH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

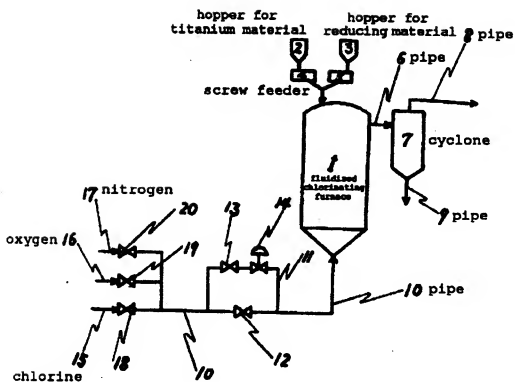
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 49042518	A	19740422				197433 B

Priority Applications (No Type Date): JP 7286673 A 19720831

Abstract (Basic): JP 49042518 A

Fluidized Ti-contg. material and C are treated in a furnace with Cl-contg. gas (linear velocity 5-20 cm/sec.) at 900-1000 degrees C. The velocity is gradually increased to 1.2-3-fold. In an example, Ti material 32-200 mesh >99% contg. TiO<sub>2</sub> 96.3 and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14% 28.0 and petr. coke 20-80 mesh >99% contg. 96-98% C 6.5 kg/hr. were introduced into a 40 diam. x 150 cm cylinder and treated with 1/min Cl 197, O<sub>2</sub> 220, and N<sub>2</sub> 35 at 15.6 cm/sec velocity and 328, 34, and 59 at 25.9, resp., for 8 and 2 min, resp. Carry-over of the Ti material was 2.5% and 5.2% resp.  
Derwent Class: M25



(2000円)

# 特 許 願

昭和47年 8月31日

特許庁長官 三 宅 英 殿

1. 発明の名称 **四塩化チタンの製造方法**
2. 発明者 **石原隆夫**  
住所 (住所) **東京都東山区山科四丁目11番地の1**  
氏 名 **石原隆夫** (姓か 氏名)
3. 特許出願人 **石原隆夫**  
住所 (住所) **東京都東山区山科四丁目11番地の1**  
氏 名 **石原隆夫** (姓か 氏名)

4. 代理人 **三宅英**  
住所 (住所) **東京都東山区山科四丁目11番地の1**  
氏 名 **三宅英** (姓か 氏名)
5. 添付書類の目録  
(1) 願書 1 通  
(2) 明細書 1 通  
(3) 図面 1 通  
(4) 特許請求の範囲 1 通

47 056673

明 細 書

1. 発明の名称 **四塩化チタンの製造方法**

2. 特許請求の範囲

四塩化チタン原料及び塩化亜鉛を供給し、塩化亜鉛を含有ガスを導入して、900~1100℃で四塩化チタンを製造する方法において、炉内のガスの空塔流速(及び流速)が5~20m/秒となるように塩化亜鉛を含有ガスを導入し、かつ同様の空塔流速が同程度の1.2~3倍の範囲内の値となるように塩化亜鉛を含有ガス導入量を増加させることを特徴とする四塩化チタンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

四塩化チタン原料を四塩化チタンを製造する方法においては、チタン原料及び塩化亜鉛を供給し、炉内に通常空塔流速が20m/秒程度以上の流速で塩化亜鉛含有ガスを上向きに吹込んで、流動層を形成させながら反応をかわせる。この方法では、生成する四塩化チ

⑬ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 49-42518

⑫公開日 昭49.(1974) 4.22

⑬特願昭 47-86673

⑭出願日 昭47.(1972) 8.31

⑮審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 ⑯日本分類

7225 42 10 E11  
7203 41 15 E2

タンを含む塩化物ガスが塩化炉上部から吹き出されるときに、一部の含チタン原料が未反応のまま生成塩化物ガスに伴われて流動炉からキャリーオーバーすることが避けにくく、工業的実用上問題となっている。

このキャリーオーバー現象をできるだけ少なくするためには、使用する含チタン原料は粒度分布の巾が小さく、粒度および密度が流動化適性になりものであることが要求される。現在一般に使用されている天然のルナル鉱石は、それ自体流動化適性をもつた好ましい原料ではあるが、それでも反応進行に伴う粒度変化などもあつて、キャリーオーバーの問題を完全に回避することはむづかしい。最近、天然ルナル鉱石の流通に伴つて、産出量の多い含チタン鉱石中のチタン分を富化し天然ルナル鉱に近い組成のチタン濃縮物を得て、これを代替使用する試みが行われているが、この場合はキャリーオーバー抑制は更にやつかりな問題となる。例えば含チタン濃縮物を流動化して使用すると鉄などの不純物

を除去して得られるナタン炭化物は、通常炭酸化反応用原料として適さない炭粉状のもの、或は粗粒であつても比重が小さかつたり、反応工までの取手の消滅や腐蝕のために炭粉化したりして、キャリアー吸着を防ぐことがむづかしいものが多い。また、含ナタン炭化物中の炭分を選択的に炭酸化して除去することによつて得られるナタン炭化物も同様の問題をもちている。

このように、ナタン原料の炭酸化反応においては、多かれ少なかれ炭反応ナタン原料のキャリアーオーバーの問題があり、そのために炭酸化条件が制約され、原料の価額及び性状が制限され、更に収率の低下をきたしたりする。

本発明者等は、前記ナタン炭化物を含む炭化物のナタン原料を用いてキャリアーオーバーを減少せしめることのできる炭酸化条件を見出すべく、炭化炉内のガス組成の可及的に低い領域で炭化することについて検討を進めた。その結果、ガス組成が空塔炭化速度  $20\text{ cm}^3/\text{分}$  以下と

いつた低い範囲のものであるときはキャリアーオーバーを顯著に抑制することができるものの、炉内炭化物に炭化等の好ましくない現象が発生し、それが帯電体ガス濃度での接触時間の経過とともに増大し、一定時間後には炭化不能になる恐れもあることを確認した。そして帯電ガス濃度の低い領域での炭化に条件が生ずるために炉内炭のガス濃度を高めて炭化層が強い炭化状態になるように炭化含有ガス量を間歇的に変化させることにより、このように好ましくない現象を抑制できること、それによつてガス濃度の低い領域での反応を主体として炭化しキャリアーオーバーを抑制しながら連続的に炭収率で炭化ナタンを製造できることを見出した。

すなわち、本発明は炭酸化炉にナタン原料及び還元性物質を供給し、炭化含有ガスを導入して  $900\sim 1100^\circ\text{C}$  で炭酸化反応し炭化ナタンを製造する方法において、炉内のガスの空塔炭化速度（反応速度基準）が  $8\sim 20\text{ cm}^3/\text{分}$  となるように炭化含有ガスを導入し、かつ間歇的に空

塔炭化速度が同炭化速度の  $1.2\sim 3$  倍の範囲内の値となるように炭化含有ガス導入量を増加させることを特徴とする炭化ナタンの製造方法である。

本発明においては、ナタン原料及び還元性物質を炭化炉内に供給し、炉下部より炭化含有ガスを通常は空塔炭化速度  $5\sim 20\text{ cm}^3/\text{分}$  の低速度で導入してナタン原料を炭酸化し  $900\sim 1100^\circ\text{C}$  で炭酸化反応させる。従つてナタン原料としては天然のメタル鉱石の他に各種ナタン炭化物が広く用いることができる。これらは比較的粗粒のものが好ましいが、一歩炭粉を含んでいることを妨げない。還元性物質としては炭粉  $6\sim 100\text{ g}$ （タイラー基準、以下同じ）程度の不足、コークス等の固体炭素質還元剤が用いられる。炭酸化反応には炭化含有ガスが用いられるが、このガスは通常と、必要に応じて酸素、空気、その他の不活性ガスを含んだものである。

炭酸化ガスをこのような低速度にすると、炉内原料が加熱したり炭化したりするが、本発明においては間歇的に炭化速度で炭化含有ガスを

導入してこれらを未然に防ぐことができる。すなわち本発明においては、炉内での炭酸化ガスの空塔炭化速度が間歇的に  $20\sim 40\text{ cm}^3/\text{分}$  普通は同定常速度の  $1.2\sim 3$  倍の範囲の速度を値となるように、炭化含有ガス導入量を変化させる。定常の炭化速度領域と間歇的な高ガス速度領域とのサイクルは、炭酸化炉の大きさ、反応温度、ナタン原料の種類等の相違により異なるが、一般にいえないが、一般に高ガス速度  $0.5\sim 5$  分と低ガス速度  $3\sim 30$  分、適ましくは高ガス速度  $1\text{分}\sim 3\text{分}$  と低ガス速度  $8\text{分}\sim 15\text{分}$  とし、適当なサイクルを以てして反復する。炉内のガス速度を間歇的に変えるには油流かごなされる各種の手段を採用できるが、例えば後記実施例に示されるが如く炉へのガス導入管に絞り弁と電磁弁をもつパイプとを設けて該電磁弁を開閉することによりガス流量を変化させる方法が推奨される。

本発明の炭酸化反応は、主として低いガス速度、すなわち炉内のガスの空塔炭化速度が  $6\sim 20$

mm/秒で行なわれるので、キャリアーオーバー量反応物を少なくすることができ、また燃焼含有ガスの炉内滞留時間が長くなり、比較的低い温度範囲でも塩素化反応の効率を高めることができる。

図は全配管系例において用いた装置の説明図である。1は炭酸化炉であり、この上端にチタン原料用ホッパー2及び還元性物質用ホッパー3が取り付けられており、チタン原料及び還元性物質はそれぞれスクリーフィーダー4及び5を通じて、炭酸化炉1中に導入される。炭酸化炉1にて生成する反応生成物及び未反応物質はホッパー6を通じてサイクロン7中へ導かれる。サイクロン7では未反応物または炭酸化チタン以外の生成物物質例えば固体の炭化炭等が分離されホッパー8へ導かれる。炭酸化チタンを含むガスはホッパー8を通じて、次の冷却、精製系に送られる。

一万炭酸化炉1下層には導管10を通じて塩素、酸素及び窒素が導入される。塩素導入用の

導管15には弁18が、酸素導入用の導管16には弁19が、窒素導入用の導管17には弁20がそれぞれつてあり導管10に接続している。導管10には弁12が付けられており、弁13と電機弁14とが付けられている導管11のバイパスをもっている。

図表1～3は、実施例において用いたチタン原料及び還元性物質の組成性状を示す。なお、右明細書中に於ける重量度は100mmメッシュリターに充填した粉砕体の重量份を規定し、これを100で割った値である。

表1 チタン原料（炭化法によるチタン酸化物）

TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	重量度	規 格
96.5%	1.4%	1.75%/mm <sup>2</sup>	32-200メッシュのもの 99%以上

表2 チタン原料（天然チタン鉱石）

TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	重量度	規 格
94%	0.6%	2.65%/mm <sup>2</sup>	48-200メッシュのもの 99%以上

表3 還元性物質（石炭コークス）

炭素分	重量度	規 格
95-98%	0.97%/mm <sup>2</sup>	20-80メッシュのもの 99%以上

## 実施例1

図に示すような装置において、内径40mm、高さ180mmの炭酸化炉に表2に記載のチタン原料をホッパー2及びスクリーフィーダー4を通じて、また表3に記載の石炭コークスをホッパー3及びスクリーフィーダー5を通じてそれぞれ25.0g/時及び6.5g/時の割合で供給した。

一万バルブ12、13、18、19及び20の開口程度を、電機バルブ14を閉じた場合の炭酸化炉内のガスの空塔流速度が15.6mm/秒でしかも導入量が毎分1974/分、酸素304/分となるように、また電機バルブ14を開いた場合の空塔流速度が25.9mm/秒でしかも導入量が毎分3884/分、酸素344/分、窒素894/分となるように設定し、電機バルブ14を8分間閉じて2分間開くよう

作動させて、塩素化ガスを導入し、連続的に塩素化反応をおこなった。この結果、サイクロン7で捕集された未反応チタン原料（キャリアー量）は炭酸化炉1内に導入したチタン原料に対して3.5%にすぎなかった。また炭酸化炉内での炭化は殆ど、反応温度約1000℃にて連続的に炭酸化チタンを製造することができた。

他方、比較の為に同じ条件で電機弁14を開いたまま運転したところ、キャリアーオーバー量は5.2%であった。また電機弁14を閉じたまま運転したところ、キャリアーオーバー量は少なくなつたが、炭酸化炉1内での部分反応が起つて長時間の運転が不可能であった。

## 実施例2

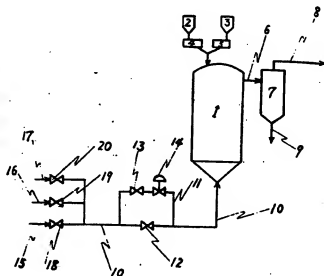
実施例1と同じ装置を用い、表1に記載のチタン原料を20.0g/時、表3に記載の還元性物質を5.5g/時の割合で炭酸化炉1に供給した。また両側にバルブ12、13、18、19及び20の開口程度を予め設定し、電機バルブ14を閉じた場合はガスの空塔流速度が15.6mm/秒でしかも

導入量が毎分170ℓ/分、酸素174ℓ/分、窒素30ℓ/分となるように、また電磁バルブ14を開いた場合は、前記流量が20.8ℓ/秒で、しかも導入量が毎分268ℓ/分、酸素274ℓ/分、窒素47ℓ/分となるようにし、電磁バルブ14を10分間閉じて2分30秒開くよう作動させて、還元化ガスを導入し、連続的に還元化反応をおこなった。この結果、タイタロン7で還元された未反応チタン原料は供給チタン原料に対して僅か2.1%であった。生成した還元チタンは導管6、タイタロン7、導管8を通じて次の冷媒循環系に導かれた。

#### 4. 図面の図号を説明

図は実施例において用いた装置の説明図で、本発明の実施態様の一例を示す。

- |               |               |
|---------------|---------------|
| 1. 還元炉        | 2. チタン原料用ホッパー |
| 3. 還元性物質用ホッパー | 4. スクリューフィーダー |
| 5. タイタロン      | 10. 還元化ガス導入管  |
| 14. 電磁弁       |               |



特許出願人 石炭産業株式会社

#### 5. 前記以外の発明者

住所	大阪府堺市浜寺元町1丁目66番地
氏名	森田 俊 男
住所	奈良県生駒市野村町221番地
氏名	中村 忠 男